



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118019867 A

(43) 申请公布日 2024.05.10

(21) 申请号 202280065902.6

(22) 申请日 2022.10.04

(30) 优先权数据

2021-169887 2021.10.15 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/037042 2022.10.04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/063156 JA 2023.04.20

(71) 申请人 田中贵金属工业株式会社

地址 日本

(72) 发明人 胡木政登

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 盛曼 金龙河

(51) Int.Cl.

G22C 5/04 (2006.01)

G22C 5/02 (2006.01)

G22C 30/00 (2006.01)

G22C 19/03 (2006.01)

G22F 1/00 (2006.01)

G22F 1/10 (2006.01)

G22F 1/14 (2006.01)

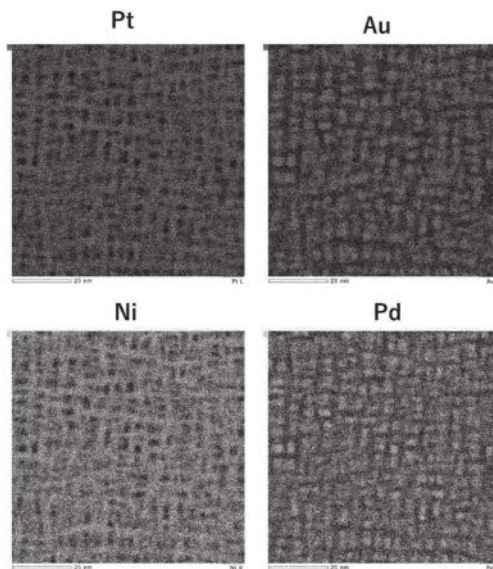
权利要求书1页 说明书19页 附图9页

(54) 发明名称

高硬度贵金属合金及其制造方法

(57) 摘要

本发明是以Pt、Au、Ni、Pd的四元系合金为主体的贵金属合金。该贵金属合金包含7.5原子%以上且72.5原子%以下的Pt、5.5原子%以上且62.5原子%以下的Au、3原子%以上且62.5原子%以下的Ni和0.15原子%以上且38原子%以下的Pd。而且,在将Pt、Au、Ni、Pd的浓度(原子%)设为 C_{Pt} 、 C_{Au} 、 C_{Ni} 、 C_{Pd} 时,下述第一组成参数z1的值为0.5以上且2.88以下,并且Pd的浓度 C_{Pd} 相对于下述第二组成参数z2为 $C_{Pd} \leq z2$ 。本发明的贵金属合金为应用了基于旋节线分解和/或有序化的强化机理的高硬度的贵金属合金。 $z1 = (C_{Pt} \times C_{Au} \times C_{Ni}) / 10000$ $z2 = a \times (C_{Au})^3 + b \times (C_{Au})^2 + c \times C_{Au} + d$ 系数a、b、c、d为下述数值。a=0.00077, b=-0.102, c=3.607, d=1.722。



1. 一种贵金属合金,其是包含7.5原子%以上且72.5原子%以下的Pt、5.5原子%以上且62.5原子%以下的Au、3原子%以上且62.5原子%以下的Ni和0.15原子%以上且38原子%以下的Pd的贵金属合金,其中,

在将Pt、Au、Ni、Pd的浓度(原子%)分别设为 C_{Pt} 、 C_{Au} 、 C_{Ni} 、 C_{Pd} 时,由下述式表示的第一组成参数 $z1$ 的值为0.5以上且2.88以下,

并且Pd的浓度 C_{Pd} 相对于由下述式表示的第二组成参数 $z2$ 为 $C_{Pd} \leq z2$,

$$z1 = (C_{Pt} \times C_{Au} \times C_{Ni}) / 10000$$

$$z2 = a \times (C_{Au})^3 + b \times (C_{Au})^2 + c \times C_{Au} + d$$

系数a、b、c、d为下述数值,

$$a = 0.00077, b = -0.102, c = 3.607, d = 1.722.$$

2. 根据权利要求1所述的贵金属合金,其中,包含10原子%以上且67.5原子%以下的Pt、5.85原子%以上且40原子%以下的Au、10原子%以上且60原子%以下的Ni和0.2原子%以上且34原子%以下的Pd。

3. 根据权利要求1所述的贵金属合金,其中,包含17.5原子%以上且60.5原子%以下的Pt、6.25原子%以上且30原子%以下的Au、15原子%以上且57.5原子%以下的Ni和0.75原子%以上且24.5原子%以下的Pd。

4. 根据权利要求1~权利要求3中任一项所述的贵金属合金,其中,在材料组织中包含基于旋节线分解的调制组织。

5. 根据权利要求1~权利要求4中任一项所述的贵金属合金,其中,在材料组织中包含有序相。

6. 一种贵金属合金的制造方法,其为权利要求1~权利要求5中任一项所述的贵金属合金的制造方法,其包括:

准备贵金属合金的工序,所述贵金属合金包含7.5原子%以上且72.5原子%以下的Pt、5.5原子%以上且62.5原子%以下的Au、3原子%以上且62.5原子%以下的Ni和0.15原子%以上且38原子%以下的Pd;

将所述贵金属合金在850°C以上且1350°C以下的温度下加热后进行骤冷的固溶处理工序;以及

将所述固溶处理后的所述贵金属合金在300°C以上且700°C以下的温度下进行加热的时效处理工序。

7. 一种贵金属合金的制造方法,其为权利要求1~权利要求5中任一项所述的贵金属合金的制造方法,其包括:

准备贵金属合金的工序,所述贵金属合金包含7.5原子%以上且72.5原子%以下的Pt、5.5原子%以上且62.5原子%以下的Au、3原子%以上且62.5原子%以下的Ni和0.15原子%以上且38原子%以下的Pd;以及

将所述贵金属合金在850°C以上且1350°C以下的温度下加热后进行冷却的热处理工序,

所述热处理工序的所述冷却是在熔点以下且600°C以上的温度范围内进行骤冷、在低于600°C的温度范围内以2.5°C/s以下的冷却速度进行冷却的处理。

高硬度贵金属合金及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及以作为贵金属的Pt、Au、Pd为必需的构成金属的高硬度贵金属合金。详细而言,涉及作为Pt-Au-Ni-Pd四元系合金的、通过旋节线分解和/或有序化实现了以往以上的高硬度化的贵金属合金。

背景技术

[0002] Pt(铂)、Au(金)等贵金属为化学稳定性、耐腐蚀性优良并且导电率等电特性也良好的金属。因此,贵金属及其合金被用于电气/电子领域、医疗领域等各种领域。作为电气/电子领域中的贵金属合金的利用例,可以列举组装在半导体器件等检查用探针卡上的探针针、电动机用电刷、继电器、开关等的电接点(滑动接点、开关接点)等。近年来,在医疗领域中的应用受到关注,作为各种医疗器械的构成材料,使用贵金属合金。作为该医疗器械,例如可以列举栓塞线圈、栓塞夹、导丝、支架、导管等各种形态的医疗器械。这些医疗器械是与人体直接接触并埋入人体内部的器具,因此要求生物相容性、化学稳定性。另外,在医疗器械中还要求考虑了在使用X射线的手术、诊断中的利用的X射线可见性。贵金属合金的这样的生物相容性、X射线可见性也良好。

[0003] 而且,在供于上述各种用途时,对贵金属合金要求提高硬度和强度这样的机械性质。例如,探针针由于在与对象构件之间长时间受到反复接触而要求耐磨损性。特别是为了应对近年来的各种器件的高集成化、电动机的高性能化,需要开发更高硬度的探针针。另外,关于医疗器具,对于如导丝、栓塞线圈那样在脉动、跳动的血管内移动并埋入的器具,要求硬度、弹性这样的机械性质,以使其动作不会产生紊乱。

[0004] 由于贵金属合金也是金属,因此为了提高其硬度,可以应用金属材料中的一般的强化机理。即,迄今为止的贵金属合金通过组合应用加工硬化(位错强化)、固溶强化、析出硬化(分散强化)的强化机理来实现硬度提高。作为作为上述探针针、接点材料的贵金属合金的硬度提高的例子,专利文献1记载的Pt-Ni合金通过在Pt中将Ni等合金化的固溶强化以及提高最终加工率的加工硬化而实现了硬度上升。另外,在专利文献2(Ag-Pd-Cu系合金)和专利文献3(Pt-Cr-Ni系合金)中,除了利用添加元素的固溶强化和析出硬化以外,还通过调节加工率的加工硬化得到高硬度的贵金属合金。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2005-233967号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2012-242184号公报

[0009] 专利文献3:日本专利第6372952号说明书

发明内容

[0010] 发明所要解决的问题

[0011] 如上所述,在各种用途中对贵金属合金要求提高硬度等机械性质。为了满足该要

求,可以说需要通过上述各种强化机理实现进一步的强化。但是,关于固溶强化、析出强化,虽然尝试了添加元素的选定和添加量的优化、热处理等制造工艺的优化,但它们所带来的硬化量有限。例如,专利文献2、3的贵金属合金的基于析出硬化的硬化量为约150Hv,仅通过析出硬化无法达到充分的硬度。对于这些贵金属合金,实际情况是在析出硬化的同时通过加工硬化来补充硬度。

[0012] 另外,关于加工硬化,在过度应用该加工硬化时存在应当担心的问题。加工硬化的硬化量大,可以说是有用的强化法,但另一方面,有时材料发生脆化。材料脆化可能成为拉丝加工时的断线、二次加工(压制、卷绕加工、弯曲加工等)、实际使用时的破裂、断裂的主要原因。由于探针针等电气材料、导丝、栓塞线圈等医疗器具通过对细线进行加工而制作,因此需要确保细线加工中的加工性。因此,考虑材料脆化、加工性的问题时,不得不说基于加工硬化的硬化量也有限。

[0013] 本发明是基于如上所述的背景而完成的,提供通过应用与到目前为止常用的方法不同的强化机理而进行了高硬度化的贵金属合金。在该课题中,本发明提出基于不依赖于加工硬化而以热处理为主体的工艺的材料强化法。

[0014] 用于解决问题的方法

[0015] 为了解决上述问题,本发明人着眼于旋节线分解作为与到目前为止阐述的强化机理不同的强化方法。旋节线分解是指材料组织中的相分离的一个方式,是不依赖于应用于析出硬化的核生成、生长过程,通过浓度波动的连续增大而进行分解的现象。将通过由该浓度波动引起的旋节线分解而生成的材料组织呈现出被称为调制组织的约几nm~约几十nm的非常微细的周期性结构。在旋节线分解中表现出的调制组织中,晶体中的溶质原子的浓度作为位置的函数周期性地变动,晶格常数也周期性地变化。由此,在滑动面上产生周期性的内部应力场,其与位错发生相互作用。

[0016] 这样的基于旋节线分解的强化机理可以说与基于核生成、生长的析出强化类似,但不同之处在于,不是析出物而是浓度调制所带来的晶格常数的变化成为位错运动的阻碍。而且,如上所述,旋节线分解强化由于微细的调制组织而显示出高硬化量,因此认为作为不导致加工硬化那样的材料脆化地提高硬度的方法是有用的。

[0017] 但是,旋节线分解的现象和由该现象形成的微细组织是公知的,关于基于该现象的强化机理也进行了某种程度的阐明。而且,关于贵金属合金,作为产生旋节线分解的合金,已知有Pt-Au合金。图1示出Pt-Au系状态图。在Pt-Au合金中,从热力学计算也可知显示可发生旋节线分解的组成和温度范围的区域(化学旋节线曲线)。

[0018] 可是,即使Pt-Au合金通过旋节线分解而硬化,其硬化量最大也就为约160Hv,得到的硬度止于约500Hv。另外,关于旋节线分解,虽然其现象、机理是公知的,但其应用例、特别是对贵金属合金的应用例很少。本发明人认为作为贵金属合金的硬化法、强化法的旋节线分解强化有改良的余地,进行了进一步的考察。其结果是,本发明人考察到,为了最大限度地发挥基于旋节线分解的贵金属合金的硬化能力,在二元系合金的范围内的组成优化有限,应当应用三元系以上的合金。于是,本发明人进行了深入研究,结果发现,作为贵金属合金的构成,对于Pt、Au、Ni、Pd的四元系合金,通过实现其组成的优化并且进行适当的热处理,能够实现基于旋节线分解的硬度上升。

[0019] 另外,在以上的研究过程中,本发明人还发现,上述规定组成的Pt-Au-Ni-Pd四元

系合金能够与旋节线分解一起或者单独表现出构成元素的有序化。通过表现出有序化,生成规定结构的有序相,具有随之产生的硬度上升的作用。本发明人想到,基于该有序相的硬化可以单独地或者与基于旋节线分解的硬化复合地作用于Pt-Au-Ni-Pd合金。

[0020] 而且,如果Pt-Au-Ni-Pd合金是能够通过旋节线分解和有序化而硬化的贵金属合金,则当然应该存在表现出它们的组成范围。作为进一步的研究,本发明人探索了通过旋节线分解等进行高硬度化的合金的构成范围,结果发现,在这样的范围的规定中,除了规定关于各金属元素(Pt、Au、Ni、Pd)的组成范围以外,还需要导入与它们的相互关系相关的参数(以下将该参数称为组成参数)。而且,本发明人进行了能够产生基于旋节线分解和有序化的高硬度化的合金组成范围和2个组成参数的优化,从而想到了本发明。

[0021] 即,本发明为一种贵金属合金,其是包含7.5原子%以上且72.5原子%以下的Pt、5.5原子%以上且62.5原子%以下的Au、3原子%以上且62.5原子%以下的Ni和0.15原子%以上且38原子%以下的Pd的贵金属合金,其中,在将Pt、Au、Ni、Pd的浓度(原子%)分别设为 C_{Pt} 、 C_{Au} 、 C_{Ni} 、 C_{Pd} 时,由下述式表示的第一组成参数 $z1$ 的值为0.5以上且2.88以下,并且Pd浓度 C_{Pd} 相对于由下述式表示的第二组成参数 $z2$ 为 $C_{Pd} \leq z2$ 。

$$[0022] \quad z1 = (C_{Pt} \times C_{Au} \times C_{Ni}) / 10000$$

$$[0023] \quad z2 = a \times (C_{Au})^3 + b \times (C_{Au})^2 + c \times C_{Au} + d$$

[0024] 系数a、b、c、d为下述数值,

$$[0025] \quad a = 0.00077, b = -0.102, c = 3.607, d = 1.722。$$

[0026] 另外,本发明为一种贵金属合金,其包含10原子%以上且67.5原子%以下的Pt、5.85原子%以上且40原子%以下的Au、10原子%以上且60原子%以下的Ni和0.2原子%以上且34原子%以下的Pd,具备与上述第一、第二组成参数相关的必要条件。

[0027] 此外,本发明为一种贵金属合金,其包含17.5原子%以上且60.5原子%以下的Pt、6.25原子%以上且30原子%以下的Au、15原子%以上且57.5原子%以下的Ni和0.75原子%以上且24.5原子%以下的Pd,具备与上述第一、第二组成参数相关的必要条件。

[0028] 而且,如上所述,上述3个组成范围的Pt-Au-Ni-Pd合金包含基于旋节线分解的调制组织和/或有序相。

[0029] 而且,本申请提供上述的贵金属合金的制造方法。即,本发明的贵金属合金的制造方法包括:准备贵金属合金的工序,所述贵金属合金包含7.5原子%以上且72.5原子%以下的Pt、5.5原子%以上且62.5原子%以下的Au、3原子%以上且62.5原子%以下的Ni和0.15原子%以上且38原子%以下的Pd;将上述贵金属合金在850℃以上且1350℃以下的温度下加热后进行骤冷的固溶处理工序;以及将上述固溶处理后的上述贵金属合金在300℃以上且700℃以下的温度下进行加热的时效处理工序。

[0030] 另外,本发明的贵金属合金的另一制造方法包括:准备贵金属合金的工序,所述贵金属合金包含7.5原子%以上且72.5原子%以下的Pt、5.5原子%以上且62.5原子%以下的Au、3原子%以上且62.5原子%以下的Ni和0.15原子%以上且38原子%以下的Pd;以及将上述贵金属合金在850℃以上且1350℃以下的温度下加热后进行冷却的热处理工序,上述热处理工序的上述冷却是在熔点以下且600℃以上的温度范围内进行骤冷、在低于600℃的温度范围内以2.5℃/s以下的冷却速度进行冷却的处理。

[0031] 发明效果

[0032] 如以上说明的那样,本发明为通过基于旋节线分解的调制组织和有序相代替作为材料强化法到目前为止广泛使用的固溶强化、析出强化、加工硬化来进行了材料强化的贵金属合金。根据本发明,即使不依赖于可能发生材料脆化的加工硬化(位错强化),也能够通过此前没有的强化能力得到高硬度的贵金属合金。

附图说明

[0033] 图1为Pt-Au系状态图和示出Pt-Au合金中的旋节线曲线的图。

[0034] 图2为示出实施例20 (Pt67.5-Au10-Ni17.5-Pd5) 的固溶体材料和时效材料的XRD的结果的图。

[0035] 图3为示出实施例36 (Pt35-Au10-Ni35-Pd20) 的固溶体材料和时效材料的XRD的结果的图。

[0036] 图4为示出实施例71 (Pt42.5-Au10-Ni42.5-Pd5) 的固溶体材料和时效材料的XRD的结果的图。

[0037] 图5为示出实施例75 (Pt37.5-Au10-Ni37.5-Pd15) 的固溶体材料和时效材料的XRD的结果的图。

[0038] 图6为示出比较例13 (Pt22.5-Au10-Ni22.5-Pd45) 的固溶体材料和时效材料的XRD的结果的图。

[0039] 图7为示出比较例11 (Pt30-Au10-Ni30-Pd30) 的固溶体材料和时效材料的XRD的结果的图。

[0040] 图8为示出实施例75 (Pt37.5-Au10-Ni37.5-Pd15) 的调制组织的STEM-EDS映射图像。

[0041] 图9为示出实施例75 (Pt37.5-Au10-Ni37.5-Pd15) 的有序相(L₁₂结构)的电子射线衍射图像。

具体实施方式

[0042] 以下,对本发明的实施方式进行说明。如上所述,本发明的贵金属合金为Pt-Au-Ni-Pd四元合金,作为其硬化因子,包含基于旋节线分解的调制组织和基于有序化的有序相中的至少任一种。在以下的说明中,对本发明中的各强化机理的说明、本发明的贵金属合金的构成金属及其组成范围和2个组成参数、本发明的贵金属合金的材料组织上的特征和硬度进行说明。另外,也对本发明的贵金属合金的制造方法(热处理工序)进行说明。

[0043] (A) 本发明的贵金属合金的构成

[0044] (A-1) 本发明中的贵金属合金的强化机理

[0045] (1) 旋节线分解

[0046] 如已说明的那样,将通过旋节线分解形成的组织称为所谓的调制组织。在调制组织中产生周期性的浓度变动,通过在周围形成内部应力场而有助于高硬度化。该周期性的内部应力场中的位错运动的阻力(临界剪切应力)由下述式表示,认为晶格应变(ϵ)、弹性系数(Y)、浓度调制振幅(A)是支配因子(作为详细的参考文献,例如有加藤正治著,入门位错论(1999年8月发行,出版:裳华房))。

[0047] [数学式3]

$$[0048] \quad \tau = \frac{YA|\varepsilon|}{\sqrt{6}}$$

[0049] τ :临界剪切应力

[0050] Y:弹性系数

[0051] A:浓度调制振幅

[0052] ε :晶格应变

[0053] 在基于上述数学式3的研究中,作为大致的倾向,可以认为弹性系数与各构成金属的杨氏模量成比例,晶格应变 ε 与构成金属间的晶格常数差成比例。另外,对于数学式3的浓度调制振幅A,认为各金属元素间的混合焓越大,则显示出越大的值。关于构成本发明的Pt-Au-Ni-Pd合金的Pt、Au、Ni、Pd的晶格常数,已知下述表1的值。另外,关于混合焓的值,已知下述表2的值(参考文献:Akira Takeuchi, Akihisa Inoue, "Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element", Materials Transactions, vol46 (2005), p2817-2829.)。

[0054] [表1]

	Au	Pt	Ni	Pd
[0055] 晶格常数(Å)	4.08	3.92	3.52	3.89

[0056] [表2]

	Au	Pt	Ni	Pd
Au	-	4	7	0
Pt	4	-	-5	2
Ni	7	-5	-	0
Pd	0	2	0	-

[0058] (单位:kJ/摩尔)

[0059] 参照表2,在Au-Pt、Au-Ni、Pt-Pd的组合中混合焓为正。从它们的二元状态图可以掌握,Au-Pt系和Au-Ni系的合金虽然在高温下得到单相,但具有混合焓的值自身非常高的特点。本发明的贵金属合金中的旋节线分解的表现、由调制组织引起的显著的硬化,能够基于各构成金属的二元系状态图,同时参照上述表1的晶格常数和表2的混合焓并考虑数学式3来进行推定。关于这一点,将在后面进行更详细的说明。

[0060] (2)有序化(有序相)

[0061] 通过有序化生成的有序相通过下述各主要原因而有助于合金的高硬化:(i)位错的伯格斯矢量增大;(ii)在有序相内可能产生反相边界;(iii)伴随有序化的体积变化使有序相内部和有序相外部的晶格变形而作用于位错运动的抑制。

[0062] 本发明的贵金属合金包含构成作为产生有序化的金属的组合而已知的Pt-Ni系合金的两种金属。已知Pt-Ni系合金中的有序化通过固溶处理和时效处理来表现,通过在有序-无序相变区域内的时效处理、从单相区域起的空冷等进行有序化并硬化。而且,在Pt-Ni

系合金的有序化中,可产生由 $L1_0$ 型结构或 $L1_2$ 型结构的有序相引起的硬化。

[0063] 本发明的贵金属合金与上述Pt-Ni系合金同样地能够通过利用有序化产生的有序相而实现高硬化。关于本发明中的有序相的构成,未必完全明确,但可以认为是具有与上述Pt-Ni系合金中生成的有序相相同或类似的晶体结构的相。即,是至少包含Pt和Ni且具有fcc结构和/或fct结构的相。并且,推测本发明中的有序相优选为 $L1_0$ 型结构或 $L1_2$ 型结构或与它们类似的晶体结构的相。

[0064] (A-2) 本发明的贵金属合金的构成金属的作用

[0065] 本发明的贵金属合金为Pt-Au-Ni-Pd四元系合金。关于Au、Ni、Pd、Pt各金属元素,参照由它们构成的二元状态图,Au-Ni系、Au-Pt系、Pt-Pd系的合金为两相分离型。而且,根据上述表2可知,Au、Ni、Pd、Pt各金属元素间的混合焓为正的元素的组合多。由此认为,Pt-Au-Ni-Pd系合金的混合焓高,低温范围内的相分离倾向强。因此,认为Pt-Au-Ni-Pd四元系合金的旋节线分解表现的可能性高,由此产生的浓度振幅(A)也大。另外,由于Pt和Ni的杨氏模量比较高,因此可以认为弹性系数(Y)也高。此外,Ni与Au、Pt、Pd的晶格常数的差大,因此可以认为晶格应变(ϵ)也大。考虑到这些和数学式3,认为本发明的贵金属合金的构成金属是在实现旋节线分解的表现以及基于旋节线分解的高硬化化方面优选的组合。以下,对构成本发明的各金属的作用进行说明。

[0066] Pt

[0067] Pt是在本发明的合金体系中进行旋节线分解所必需的元素。旋节线分解在Pt浓度过低或过高时不表现,存在表现所需的Pt的浓度范围。另外,Pt可以与Ni形成有序相,有助于硬度上升。另外,Pt的杨氏模量比较高,为169.9GPa。由上述数学式3可知,能够期待Pt作为使旋节线分解表现时的合金的硬化量增大的金属。

[0068] Au

[0069] Au也是在本发明的合金体系中表现出旋节线分解所必需的元素。旋节线分解在Au浓度过低或过高时均不表现,存在表现所需的Au的浓度范围。在Au浓度为最佳范围以外的情况下,容易引起通常的核生成、生长,不能得到适当的硬度上升。

[0070] Ni

[0071] Ni在本发明的贵金属合金中作为表现出旋节线分解时的强化因子发挥作用。Ni的杨氏模量比Au、Pt、Pd高。另外,参照上述表1可知,Ni与Au、Pt、Pd各个金属之间的晶格常数的差大,使晶格应变 ϵ 增大。因此,根据上述数学式3,Ni具有增加基于旋节线分解的强化能力的作用。此外,Ni是能够与Pt形成有序相的金属,还具有有助于基于有序化的硬度上升的作用。

[0072] 另外,Ni与Pt、Pd是同族元素,电子结构类似,因此能够在尽量不损害贵金属所具有的耐腐蚀性、抗氧化性的情况下构成合金。由此,兼具降低贵金属合金整体价格的次要效果。

[0073] Pd

[0074] Pd具有扩大构成本发明的贵金属合金的各元素的固溶极限、扩大在本发明的贵金属合金中表现出旋节线分解的浓度范围并且促进旋节线分解的作用,具有提高基于旋节线分解的硬化量的效果。但是,在过量添加Pd的情况下,旋节线分解温度过度降低,由此具有反而阻碍旋节线分解的倾向。此外,具有Pd的过量添加还抑制有序化的倾向,导致合金体系

的总体上的硬化量的降低。因此,为了优化贵金属合金的硬化量,Pd也存在上述的最佳浓度范围。另外,如后所述,关于Pd浓度,由与Au浓度相关的组成参数来限制。

[0075] (A-3) 本发明的贵金属合金的组成范围

[0076] (1) 各金属元素的组成范围

[0077] 本发明的贵金属合金中,为了发挥上述说明的作用,对Pt、Au、Ni、Pd各金属元素规定它们的组成范围。将该组成范围设定为:Pt:7.5原子%以上且72.5原子%以下,Au:5.5原子%以上且62.5原子%以下,Ni:3原子%以上且62.5原子%以下,Pd:0.15原子%以上且38原子%以下。这是为了表现出对贵金属合金的高硬化化有效的旋节线分解、有序化而规定的浓度范围。需要说明的是,以下,有时将该组成范围称为组成范围A1。

[0078] 关于本发明的贵金属合金的制造方法的详细情况将在后面叙述,但旋节线分解在对上述组成的固溶体合金进行骤冷的固溶处理和时效处理工序中表现,能够得到高硬度。本发明的贵金属合金在高温范围内完全固溶的区域扩展到宽范围,另一方面,在低温范围内具有溶解度间隙。因此,认为具有上述组成范围的本发明的贵金属合金通过高温范围进行固溶处理后进行骤冷而形成过饱和固溶体,通过之后的时效处理能够产生旋节线分解。需要说明的是,关于与本发明的贵金属合金有关的热力学行为(相变点、相平衡、固溶极限、熔点等),利用CALPHAD法(Calculation of Phase Diagrams法(相图计算法))也是有效的。利用CALPHAD法的计算优选利用市售的热力学计算软件(例如,Thermo-Calc(伊藤忠技术解决方案株式会社))和贵金属合金数据库(例如,TCNOB1(伊藤忠技术解决方案株式会社))。

[0079] (2) 组成参数z1、z2

[0080] 本发明的贵金属合金除了将各构成金属元素的组成范围设定为上述以外,还需要满足与各金属元素浓度的相互关系相关的第一和第二组成参数z1和z2。这两个组成参数在将贵金属合金的Pt、Au、Ni的浓度(原子%)分别设为 C_{Pt} 、 C_{Au} 、 C_{Ni} 、 C_{Pd} 时,规定如下。

[0081] 第一组成参数z1由Pt、Au、Ni的浓度(C_{Pt} 、 C_{Au} 、 C_{Ni})根据下述式规定。

$$[0082] \quad z1 = (C_{Pt} \times C_{Au} \times C_{Ni}) / 10000$$

[0083] 本发明需要上述第一参数z1的值为0.5以上且2.88以下。在z1的值小于0.5的情况下,旋节线强化能力弱,即使进行时效处理也无法得到充分的硬度。另一方面,在z1的值大于2.88的情况下,各元素的固溶极限处于低状态,两相分离倾向变得过强。因此,即使通过固溶处理也不能得到充分的过饱和固溶体,时效处理后的硬度变得不充分。第一组成参数z1的值更优选为1.0以上且2.7以下,进一步优选为1.1以上且2.6以下。

[0084] 另外,第二组成参数z2由贵金属合金的Au浓度(C_{Au})根据下述式规定。

$$[0085] \quad z2 = a \times (C_{Au})^3 + b \times (C_{Au})^2 + c \times C_{Au} + d$$

[0086] 第二组成参数z2规定贵金属合金的Pd浓度的上限(有时将由该组成参数z2规定的Pd浓度称为Pd临界浓度)。而且,在本发明的贵金属合金中,其Pd浓度需要为z2以下。当Pd浓度大于z2时,贵金属合金的旋节线分解和/或有序化被抑制,总体上的硬化变得不充分。第二组成参数z2是由此设定的组成参数。

[0087] 第二组成参数z2根据上述式的系数a、b、c、d规定。该系数a、b、c、d设定为a=0.00077、b=-0.102、c=3.607、d=1.722。根据这些系数求出的参数z2优选为由a=0.00143、b=-0.155、c=4.739、d=-10.201计算出的值。而且,组成参数z2更优选应用根据

$a=0.00310$ 、 $b=-0.255$ 、 $c=6.047$ 、 $d=-18.974$ 计算出的值。

[0088] 本发明的贵金属合金的组成需要具备上述各金属元素的组成范围和基于上述两个组成参数 z_1 、 z_2 规定的必要条件这两者。

[0089] 需要说明的是,本发明为含有上述范围的Pt、Au、Ni、Pd的贵金属合金,优选为由上述范围的Pt、Au、Ni、Pd和不可避免的成分构成的贵金属合金。不可避免的成分是指原料中的杂质或因制造工序等而含有的不可避免的成分。作为不可避免的成分,具体而言,可以列举:Ag、Rh、Ir、Ru、Al、Mg、Ca、Fe、Mn、Sc、Y、Zr、Zn、Re、Mo、Cr、Nb、Ta、V、Hf、Ti、W、Co、Si、Sn、Cu、Th、B、C、N、S、P、O、H、稀土元素等。这些不可避免的杂质从原材料和熔化铸造时的装置等混入。这些不可避免的杂质的含量优选在不阻碍本发明的贵金属合金的特性的范围内,优选每一元素为0.1原子%以下,优选合计为0.5原子%以下,特别优选合计为0.1原子%以下。需要说明的是,在贵金属合金中含有上述不可避免的成分的情况下,难以明确地区分其是不可避免地含有的成分还是主动添加的成分。在本发明中,只要该成分不改变贵金属合金的特性,就不区分其混入的意图而作为不可避免的成分。

[0090] (A-3) 本发明的贵金属合金的材料组织

[0091] 本发明的贵金属合金通过旋节线分解和/或有序化而实现硬度上升。该材料组织包含基于旋节线分解的微细的调制组织和/或有序相。调制组织是在纳米级的调制周期中组成变动的材料组织。这些材料组织可以利用X射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、TEM的电子射线衍射图案、扫描透射电子显微镜(STEM)进行确认。

[0092] 在利用X射线衍射(XRD)的X射线衍射图案或TEM的电子射线衍射图案中,在主峰的至少一个侧部(优选两侧部)观察到被称为所谓的边带峰(伴峰)的宽峰。根据该边带峰有无,能够判断是否呈现旋节线分解组织。本发明的贵金属合金的基体的晶体结构为面心立方结构(fcc),因此密勒指数{111}面、{200}面、{220}面、{311}面等表现为主峰。对于上述主峰中的至少任意一个,旋节线分解组织在其两侧或单侧出现边带峰。需要说明的是,在边带峰仅出现在主峰单侧的情况下,认为难以与主峰分离。

[0093] 另外,关于利用X射线衍射图案或电子射线衍射图案的有序相的确认,可以通过观察有序反射峰来确认。例如,在X射线衍射图案中的有序反射峰的观察中,在使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线作为X射线源的 θ - 2θ 测定的情况下,在 $2\theta=30^\circ\sim 35^\circ$ 附近出现有序反射峰。

[0094] 需要说明的是,本发明的由Pt、Au、Ni、Pd构成的贵金属合金中的调制组织具有由Au浓度和Pd浓度相对高的区域(Pt浓度和Ni浓度相对低的区域)与Au浓度和Pd浓度相对低的区域(Pt浓度和Ni浓度相对高的区域)这两个区域构成的倾向。另外,本发明的贵金属合金中生成的有序相包含 $L1_0$ 型结构或 $L1_2$ 型结构的有序相中的至少任意一种,特别是具有包含 $L1_2$ 型结构的有序相的倾向。

[0095] (A-4) 本发明的贵金属合金的硬度

[0096] 本发明的贵金属合金通过具有上述的组成范围并且满足两个组成参数 z_1 、 z_2 来实现基于旋节线分解和/或有序化的硬化。本发明的贵金属合金以维氏硬度计显示出500Hv以上的硬度。而且,本发明的贵金属合金即使完全不利用加工硬化、即在不产生由位错应变引起的材料脆化的情况下仅通过热处理就能够制成上述高硬度的贵金属合金。

[0097] 而且,本发明的贵金属合金可以根据其组成范围来调节硬度值。在上述组成区域A1的范围内,贵金属合金显示出500Hv以上的维氏硬度。而且,在属于该组成范围的Pt:10原

子%以上且67.5原子%以下、Au:5.85原子%以上且40原子%以下、Ni:10原子%以上且60原子%以下、Pd:0.2原子%以上且34原子%以下的组成范围时,显示出550Hv以上的维氏硬度(以下,有时称为组成范围A2)。此外,通过设定为Pt:17.5原子%以上且60.5原子%以下、Au:6.25原子%以上且30原子%以下、Ni:15原子%以上且57.5原子%以下、Pd:0.75原子%以上且24.5原子%以下的组成范围,显示出620Hv以上的维氏硬度(以下,有时称为组成范围A3)。需要说明的是,基于上述两个组成参数 z_1 、 z_2 的必要条件也适用于上述组成范围A2、A3。另外,关于 z_2 ,优选或更优选的a、b、c、d的值也同样适用于组成范围A2、A3。

[0098] 需要说明的是,本发明的贵金属合金的硬度的上限不应特别限定,但上限值优选为800Hv以下。在上限值大于800Hv的情况下,有可能在使用过程中发生断裂、碎裂。另外,以上说明的维氏硬度为室温下的值。维氏硬度可以利用公知的维氏硬度计进行测定。测定载荷优选设定为0.05kgf以上且0.5kgf以下,更优选设定为0.2kgf。

[0099] (B) 本发明的贵金属合金的制造方法

[0100] 接着,对用于制造本发明的贵金属合金的方法进行说明。在本发明中,通过优化构成金属(Pt、Au、Ni、Pd)的选定及它们的组成范围,进行旋节线分解和/或有序化,制成高硬度贵金属合金。该贵金属合金除了限制上述构成金属的组成范围以外,还通过贵金属合金的最佳热处理工序来制造。最佳热处理工序是指利用固溶处理和时效处理的组合的热处理工序,经过该热处理工序进行旋节线分解和/或有序化,从而高硬化。本发明的贵金属合金的制造方法为在不依赖于加工硬化的情况下通过热处理实现材料硬化的方法。以下,在对各热处理工序进行说明的同时,对本发明的贵金属合金的制造方法进行说明。需要说明的是,在本发明中,只要没有特别明示,则以下说明的各种热处理中的加热温度等温度是作为处理对象的贵金属合金的温度。

[0101] 但是,本发明的贵金属合金不是仅通过上述最佳热处理工序来制造的。根据固溶处理的冷却过程中的冷却条件,在固溶处理的过程中进行旋节线分解和/或有序化,在固溶处理结束的阶段能够得到本发明的贵金属合金。即,即使省略上述条件下的时效处理,也能够制造本发明的贵金属合金。该制造方法也可以说是优选的制造方法,关于该制造方法,在上述最佳热处理工序之后进行说明。

[0102] (B-1) 准备工序(贵金属合金的制作)

[0103] 首先,准备成为本发明的贵金属合金的前体的效果前的贵金属合金。作为前体的合金可以通过通常的熔化铸造法制造。通过将上述Pt、Au、Ni、Pd的各金属原料适当称量等而调节为上述组成,进行熔化、铸造,从而制造合金铸锭。此时,也可以适当组合Au-Pd合金、Pt-Ni合金等合金(母合金)并进行熔化。贵金属合金的熔化铸造可以通过电弧熔化、高频熔化、真空熔化、连续铸造等公知的手段进行。

[0104] 贵金属合金也可以通过粉末冶金法等熔化铸造以外的方法来准备。在粉末冶金法中,通过将上述组成调整后的贵金属合金粉末(例如通过雾化制造的贵金属合金粉末)进行烧结,能够得到成为热处理对象的合金铸锭。另外,也可以使用上述组成调整后的贵金属合金粉末,通过公知的增材制造法制造近净形的铸锭。进而,也可以通过溅射、喷镀等公知的合金形成手段在任意的母材上形成上述组成的贵金属合金层。

[0105] (B-2) 热处理工序

[0106] (1) 固溶处理

[0107] 对于通过上述准备的贵金属合金,通过固溶处理形成过饱和固溶体。固溶处理是将贵金属合金进行高温加热而制成单相或类似单相的固溶体组织,然后通过骤冷而制成过饱和固溶体的工序。在将贵金属合金的熔点(固相线)设为 T_m ($^{\circ}\text{C}$)时,固溶处理的加热温度优选设定为($T_m-500^{\circ}\text{C}$)以上且 T_m 以下的温度。在低于($T_m-500^{\circ}\text{C}$)的温度下,各元素的固溶度低,不足以形成过饱和固溶体,超过 T_m 时,从晶界附近开始材料的熔融,因此不优选。加热时的保持时间优选为0.01小时以上且168小时的范围。在小于0.01小时的情况下,过饱和固溶体的形成变得不充分,即使进行168小时以上的加热也不会对过饱和固溶体的形成产生大的影响,因此从生产率的观点考虑不优选。需要说明的是,在本发明中,熔点是固相线温度的含义。

[0108] 另外,在从固溶处理温度开始的冷却中,需要快速冷却到在高温范围内不发生晶界反应的程度。即,需要骤冷。此时的冷却速度优选为 $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上,更优选为 $50^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上。另一方面,从烧裂、尺寸变化、变形等观点考虑,优选冷却速度慢。因此,从提高贵金属合金的硬度的观点来看,在不发生晶界反应且不过度进行旋节线分解和/或有序化的低温范围内,不需要设定为被称为骤冷的上述冷却速度。例如,对于 400°C 以下的温度范围内的冷却速度,不需要进行骤冷。因此,为了抑制或减轻烧裂等的发生,例如可以在骤冷至 300°C 后,在 300°C 以下的温度范围内进行空冷。需要说明的是,在此的固溶处理中的冷却的终点优选为室温。

[0109] (2) 时效处理

[0110] 本发明的贵金属合金中的旋节线分解和有序化通过将上述形成的过饱和固溶体在低于旋节线分解温度和有序-无序相变温度的温度范围内进行时效处理来进行。

[0111] 作为对过饱和固溶体进行时效处理的条件,将加热温度设定为 300°C 以上且 700°C 以下的温度。低于 300°C 时,相变难以进行。另外,超过 700°C 时,由晶界反应引起的材料软化显著。该加热温度更优选为 350°C 以上且 650°C 以下。另外,时效处理的加热时间优选设定为0.01小时以上且168小时以下。小于0.01小时时,相变变得不充分,硬度产生波动,168小时以上的处理缺乏生产率,制造成本变大。对于时效处理结束后的冷却方法,没有特别限制。

[0112] 经过以上说明的作为最佳热处理工序的固溶处理和时效处理,能够得到本发明的高硬度贵金属合金。需要说明的是,在上述贵金属合金的准备和热处理工序的前后,也可以根据需要进行加工、热处理。作为该任选的加工、热处理的工序,可以列举热锻、热轧等热加工、均质化处理等。在热加工中,能够实现所准备的贵金属合金铸锭中的凝固组织的破坏、空隙等缺陷的消失。另外,均质化处理是将贵金属合金在熔点以下的高温下长时间加热的热处理。在均质化处理中,能够实现所准备的贵金属合金的元素浓度分布均匀的金属组织的形成。可是,这些加工、热处理不具有对旋节线分解、有序化的进行产生影响的作用。因此,这些加工、热处理工序是任选的工序。

[0113] (3) 其它制造方法(其它热处理工序)

[0114] 另外,如上所述,本发明的贵金属合金不是仅通过固溶处理和时效处理的组合方法来制造的。通过调节固溶处理时的冷却条件,可以在不进行上述条件的时效处理的情况下制造本发明的贵金属合金。在此,对仅通过该固溶处理制造本发明的贵金属合金的优选制造方法进行说明。

[0115] 该贵金属合金的优选制造方法在贵金属合金的准备工序、用于固溶处理的加热之

前与上述相同,但在之后的冷却处理中,在熔点以下且600℃以上的温度范围内进行骤冷,在低于600℃的温度范围内以2.5℃/s以下的冷却速度进行冷却。即,在容易发生晶界反应的熔点以下且600℃以上的高温范围内进行骤冷,但在进行旋节线分解和/或有序化的低于600℃的中温范围内,以2.5℃/s以下的慢的冷却速度进行冷却。关于该冷却处理,高温范围内的骤冷与上述固溶处理的骤冷含义相同,优选设定为10℃/s以上的冷却速度,更优选为50℃/s以上。另外,在低于600℃的温度范围内,设定为2.5℃/s以下的冷却速度,优选设定为1℃/s以下。在低于600℃的温度范围内,优选通过调节等温保持或冷却速度来冷却至室温。像这样,通过增加在低于600℃的温度范围内的停留时间,能够进行旋节线分解和/或有序化,从而制造本发明的贵金属合金。

[0116] 包括上述冷却处理的贵金属合金的制造方法虽然难以管理冷却速度,但具有与组合固溶处理和时效处理的上述制造方法同等的效果。而且,根据该制造方法,可以省略时效处理工序。另外,该制造方法还具有抑制或减轻在固溶处理时在过度骤冷的情况下可能产生的烧裂、尺寸变化、变形的优点。

[0117] 需要说明的是,在以上说明的不伴随时效处理的优选制造方法中,也可以在贵金属合金的准备和固溶处理工序的前后任选地进行热加工、均质化处理等。

[0118] [实施例]

[0119] 以下,对本发明的具体实施方式、即实施例进行说明。在本实施方式中,在改变Pt、Au、Ni、Pd的组成的同时,制造多种Pt-Au-Ni-Pd合金,并测定其硬度。

[0120] [贵金属合金的制造]

[0121] 将作为原料的Pt、Au、Ni、Pd各金属的高纯度原料金属以成为规定组成的方式进行称量、混合,在非活性气体中通过电弧熔化来熔化铸造合金铸锭。然后,从合金铸锭切出试验片(5mm×5mm×3mm)。

[0122] [热处理工序(固溶处理)]

[0123] 对制作的试验片实施固溶处理和时效处理。在固溶处理中,将试验片在1100℃~1250℃的温度下进行加热,然后水冷至室温。

[0124] [热处理工序(时效处理)]

[0125] 在时效处理中,将固溶处理后的试验片在300~650℃下加热保持1小时。然后,对于时效处理后的试样片,以除去氧化层、热应变所引起的残余应力为目的,将试样片埋入树脂中,进行粗研磨(#500、#800、#1200)、并且利用1μm和1/4μm的金刚石悬浊液进行镜面研磨。由此,制作各种组成的样品。

[0126] 另外,在本实施方式中,作为参考例,制造作为能够表现出旋节线分解的贵金属合金的Au-Pt合金和作为能够表现出有序化硬化的贵金属合金的Pt-Ni合金,进行固溶处理和时效处理,与上述实施方式同样地制作样品(参考例1~6)。

[0127] [硬度测定]

[0128] 对上述制造各贵金属合金的样品进行硬度测定。在硬度测定中,使用测定装置(株式会社三丰制造, HM-210),将试验载荷设定为0.2kgf,在室温下进行测定。将该测定结果示于表1中。在硬度测定中,对各样品随机地测定15处,将平均值作为硬度值。关于各样品中的测定位置,选定多个晶粒,并且对各晶粒的非晶界部且尽量晶粒的中心附近进行测定。关于该结果,将按上述组成区域A1、A2、A3分类的样品的测定结果示于表3~5。另外,将作为

比较例和参考例的贵金属合金的测定结果示于表6中。

[0129] [表3]

	合金组成(原子%)				组成参数		固溶处理条件		时效温度 (°C)	硬度(Hv)
	Pt	Au	Ni	Pd	z1	z2	温度(°C)	时间(小时)		
实施例1	67.5	15	7.5	10	0.76	35.48	1250	24	550	500.4
实施例2	70	10	15	5	1.05	28.36	1250	24	550	502.0
实施例3	22	20	22	36	0.97	39.22	1200	24	550	502.5
实施例4	12.5	60	12.5	15	0.94	17.26	1150	24	500	502.7
实施例5	31.5	10	31.5	27	0.99	28.36	1200	24	550	503.5
实施例6	60	20	5	15	0.60	39.22	1250	24	550	503.8
实施例7	22.5	10	52.5	15	1.18	28.36	1200	24	500	505.0
实施例8	44.5	5.75	44.5	5.25	1.14	19.24	1200	24	550	505.7
实施例9	15	15	60	10	1.35	35.48	1100	24	500	506.7
实施例10	15	50	15	20	1.13	23.32	1200	6.7	500	512.1
实施例11	10	20	55	15	1.10	39.22	1100	60	550	513.0
实施例12	50	7.8	42	0.2	1.64	24.02	1200	24	550	518.1
实施例13	27.5	40	7.5	25	0.83	32.08	1250	16	500	526.6
实施例14	57.5	10	17.5	15	1.01	28.36	1200	24	600	530.6
实施例15	30	30	30	10	2.70	38.92	1175	13.8	400	531.3
实施例16	57.5	20	7.5	15	0.86	39.22	1250	24	550	541.4
实施例17	38.75	7.5	38.75	15	1.13	23.36	1200	21	550	546.8
实施例18	17.5	40	17.5	25	1.23	32.08	1200	24.1	450	549.8
实施例19	27.5	15	27.5	30	1.13	35.48	1200	18.8	550	553.3
实施例20	67.5	10	17.5	5	1.18	28.36	1250	24	550	555.0
实施例21	20	30	20	30	1.20	38.92	1250	6	550	556.0
实施例22	45.87	8	45.88	0.25	1.68	24.44	1250	60.3	550	558.2

[0130]

[0131] [表4]

	合金组成(原子%)				组成参数		固溶处理条件		时效温度 (°C)	硬度(Hv)
	Pt	Au	Ni	Pd	z1	z2	温度(°C)	时间(小时)		
实施例23	44.5	6.1	44.5	4.9	1.21	20.10	1200	24	500	570.6
实施例24	17	15	58	10	1.48	35.48	1100	24	550	571.8
实施例25	20	37.5	20	22.5	1.50	34.15	1200	18	450	572.0
实施例26	34.5	10	34.5	21	1.19	28.36	1200	24	550	572.0
实施例27	65	10	20	5	1.30	28.36	1250	16	550	572.4
实施例28	62.5	15	12.5	10	1.17	35.48	1250	15	550	572.7
实施例29	22.5	23	22.5	32	1.16	40.09	1150	24	550	573.6
实施例30	11	20	54	15	1.19	39.22	1100	64.5	500	573.9
实施例31	36	20	36	8	2.59	39.22	1100	62	500	574.0
实施例32	44.38	6.24	44.38	5.00	1.23	20.47	1200	18	550	579.7
实施例33	62.5	10	22.5	5	1.41	28.36	1250	7.3	600	581.1
实施例34	17.5	15	57.5	10	1.51	35.48	1100	24	500	583.4
实施例35	25	20	25	30	1.25	39.22	1200	24	500	583.8
实施例36	35	10	35	20	1.23	28.36	1100	65.1	550	584.2
实施例37	41.18	6.86	41.18	10.78	1.16	21.91	1200	18	550	590.8
实施例38	12.5	20	52.5	15	1.31	39.22	1100	65.1	500	599.2
实施例39	52.5	10	32.5	5	1.71	28.36	1250	7.3	550	599.8
实施例40	45	7.5	45	2.5	1.52	23.36	1200	18.8	550	601.0
实施例41	47.5	10	27.5	15	1.31	28.36	1200	24	600	601.3
实施例42	23.53	23.53	29.41	23.53	1.63	40.15	1220	24	600	607.5
实施例43	26.67	20	26.67	26.67	1.42	39.22	1220	24	600	609.9
实施例44	32.5	10	52.5	5	1.71	28.36	1150	14	500	614.8
实施例45	29.41	23.53	23.53	23.53	1.63	40.15	1220	24	500	616.9
实施例46	52.5	20	12.5	15	1.31	39.22	1250	24	600	616.9
实施例47	45.375	9	45.375	0.25	1.85	26.48	1200	24	550	618.0
实施例48	26.67	26.66	26.67	20	1.90	39.98	1220	24	600	624.5
实施例49	27.5	10	47.5	15	1.31	28.36	1200	24	550	630.3
实施例50	41.25	7.5	41.25	10	1.28	23.36	1200	18.8	550	631.7
实施例51	45	9	45	1	1.82	26.48	1250	19.8	550	635.7
实施例52	57.5	15	17.5	10	1.51	35.48	1250	24	550	637.0

[0132]

[0133] [表5]

[0134]

	合金组成(原子%)				组成参数		固溶处理条件		时效温度 (°C)	硬度(Hv)
	Pt	Au	Ni	Pd	z1	z2	温度(°C)	时间(小时)		
实施例53	27.78	27.78	27.78	16.67	2.14	39.72	1220	24	600	640.1
实施例54	30	23	30	17	2.07	40.09	1200	24	550	641.0
实施例55	47.5	20	17.5	15	1.66	39.22	1250	24	500	641.0
实施例56	58.5	14	22.5	5	1.84	34.34	1200	24	550	641.6
实施例57	35	20	35	10	2.45	39.22	1200	24	550	642.0
实施例58	20	15	55	10	1.65	35.48	1100	60	500	642.0
实施例59	46	6.75	43	4.25	1.34	21.66	1200	24	550	642.7
实施例60	46	10	43	1	1.98	28.36	1250	48	550	642.9
实施例61	43.75	7.5	43.75	5	1.44	23.36	1200	18.8	550	643.1
实施例62	32	17.5	27	23.5	1.51	37.73	1200	24	550	645.8
实施例63	42.5	20	22.5	15	1.91	39.22	1250	8.8	550	658.8
实施例64	22.5	20	42.5	15	1.91	39.22	1150	65.5	500	661.6
实施例65	44	10	44	2	1.94	28.36	1250	19.8	550	666.5
实施例66	35	20	30	15	2.10	39.22	1220	24	600	666.8
实施例67	37.5	15	37.5	10	2.11	35.48	1220	24	500	667.5
实施例68	30	20	35	15	2.10	39.22	1200	48	550	689.7
实施例69	32.5	20	32.5	15	2.11	39.22	1220	24	550	673.2
实施例70	36.25	15	36.25	12.5	1.97	35.48	1220	24	550	701.1
实施例71	42.5	10	42.5	5	1.81	28.36	1220	24	550	705.7
实施例72	27.5	15	47.5	10	1.96	35.48	1150	24	500	708.2
实施例73	47.5	15	27.5	10	1.96	35.48	1250	24	550	713.3
实施例74	41.25	12.5	41.25	5	2.13	32.38	1220	24	600	740.8
实施例75	37.5	10	37.5	15	1.41	28.36	1150	12	525	645.0

[0135] [表6]

[0136]

	合金组成(原子%)				组成参数		固溶处理条件		时效温度 (°C)	硬度(Hv)
	Pt	Au	Ni	Pd	z1	z2	温度(°C)	时间(小时)		
比较例1	45	5	45	5	1.01	17.30	1200	14.3	500	413.4
比较例2	11.25	65	11.25	12.5	0.82	16.69	1125	60.6	450	351.9
比较例3	80	15	2.5	2.5	0.30	35.48	1300	7.2	600	424.5
比较例4	10	15	65	10	0.98	35.48	1100	60.5	500	401.7
比较例5	46.75	6.4	46.75	0.1	1.40	20.83	1200	24	550	475.0
比较例6	18	24	18	40	0.78	40.18	1250	60.3	400	436.3
比较例7	5	20	58	17	0.58	39.22	1100	60.6	500	372.6
比较例8	75	10	10	5	0.75	28.36	1250	12.3	600	440.6
比较例9	53	12.5	7	27.5	0.46	32.38	1200	24	550	442.3
比较例10	31	31	31	7	2.98	38.46	1125	93	550	480.0
比较例11	30	10	30	30	0.90	28.36	1200	14.3	500	460.3
比较例12	11.25	60	11.25	17.5	0.76	17.26	1150	14.5	500	471.6
比较例13	22.5	10	22.5	45	0.51	28.36	1200	13.5	500	294.5
参考例1	90	10	-	-	-	-	1275	60.5	550	291.4
参考例2	80	20	-	-	-	-	1275	60.5	550	492.7
参考例3	60	40	-	-	-	-	1275	60.5	400	492.0
参考例4	60	-	40	-	-	-	1300	4.6	450	342.8
参考例5	50	-	50	-	-	-	1300	4.6	400	460.6
参考例6	40	-	60	-	-	-	1300	4.6	400	292.6

[0137] 由表3~表5可知,作为在本发明的组成范围内的实施例1~实施例89的贵金属合金的Pt-Au-Ni-Pd合金均显示出维氏硬度500Hv以上的值。表4的实施例23~52为满足上述组成范围A2的合金,通过热处理达到550Hv以上的硬度。此外,在上述组成范围A3的组成范围内的实施例53~74的贵金属合金通过热处理显示出620Hv以上的特别高的硬度。

[0138] 另一方面,参照表6的比较例1~8、13的结果,对于即使是由Pt、Au、Ni、Pd构成的四元系合金、但不具备适当的组成范围的必要条件的贵金属合金而言,即使进行热处理,硬度也小于500Hv。另外,比较例9和10为虽然满足组成范围的必要条件、但第一组成参数z1小于5.0(比较例9)或大于2.88(比较例10)的贵金属合金。进而,比较例11和12虽然满足组成范围的必要条件,但它们的Pd浓度大于作为第二组成参数z2算出的临界Pd浓度。这些贵金属合金基于旋节线分解、有序化的硬化不充分,即使实施热处理也不能充分硬化,硬度小于500Hv。从这些各实施例和比较例的对比确认到,在由Pt、Au、Ni、Pd构成的四元系合金中,为了获得适当的高硬化,需要优化各构成金属的浓度范围,并且具备基于第一、第二组成参数的必要条件。

[0139] 此外,从与本发明同样可产生旋节线分解的Au-Pt合金(参考例1~3)和可表现出有序化硬化的Pt-Ni合金(参考例4~6)来看,虽然也发现了接近500Hv的比较高硬度的合金(参考例2、3),但不能达到500Hv以上。认为参考例2、3通过旋节线分解而高硬化,能够确认作为旋节线分解的材料强化机理的有用性。另外,认为在参考例5的Pt-Ni合金中表现出基于有序相的硬化。推测该Pt-Ni合金中Pt浓度与Ni浓度为等摩尔组成,由此存在容易产生有序化的倾向。该参考例5的贵金属合金也显示出良好的硬度,可知有序相也是有用的强化机理。而且,确认了本发明的贵金属合金利用旋节线分解和有序化中的至少任意一种,能够显示出超过这些参考例的硬度。

[0140] [通过XRD分析对材料组织的研究]

[0141] 对于上述制造的本实施方式的贵金属合金,为了进行(a)旋节线分解的确认和(b)有序相生成的确认,进行了XRD分析。基于XRD的各研究事项中的样品尺寸等分析条件分别如下所述。需要说明的是,热处理工序(固溶处理和时效处理)、热处理后的树脂埋入研磨通过与上述同样的方法实施。另外,对固溶处理后的贵金属合金(固溶体材料)和时效处理后的贵金属合金(时效材料)进行该XRD分析,可以对比它们的结果并且确认基于时效处理的旋节线分解和有序化的表现。

[0142] [共通条件]

[0143] ■样品尺寸: $\phi 22\text{mm} \times 2\text{mm}$

[0144] ■XRD装置: PANalytical公司制造, X'Pert PRO MPD

[0145] ■靶: Cu阳极

[0146] ■光学系统、检测器: 集中光学系统 · 一维半导体检测器 (PIXcel 1D)

[0147] ■电流、电压: $45\text{kV} \cdot 40\text{mA}$

[0148] (a) 旋节线分解(边带峰)的确认

[0149] ■ 2θ 扫描范围: $20^\circ \sim 130^\circ$

[0150] ■ 2θ 步长(I): 0.0013

[0151] ■ 2θ 扫描速度(I/s): 0.1094

[0152] (b) 有序相(有序峰)的确认

[0153] 2θ 扫描范围: $20^\circ \sim 38^\circ$

[0154] 2θ 步长(I): 0.0131

[0155] 2θ 扫描速度(I/s): 0.0223

[0156] 在利用XRD的旋节线分解的研究中,关于在上述条件下得到的XRD衍射图谱,对于米勒指数{111}面、{200}面、{220}面、{311}面,以是否出现一个以上出现在主峰的两侧(以 2θ 角计 $\pm 0.5^\circ \sim 3^\circ$ 左右)的单侧或两侧的边带峰来进行判断。在出现1个以上的边带峰的情况下,视为发生了旋节线分解,在完全不出现边带峰的情况下视为未发生旋节线分解,在与主峰重叠而不能判断的情况下视为不能鉴定,以此进行评价。

[0157] 另外,在利用XRD的有序相的研究中,首先,根据参考例5(Pt50-Ni50)的XRD衍射图谱,在 $2\theta = 30^\circ \sim 35^\circ$ 附近确认了有序反射峰的显现和有序峰强度。参照此,对各样品的XRD衍射图谱确认了上述角度范围内的有序峰的有无。然后,确认有序峰强度是否高于该区域中的背景。此时,将有序峰强度比背景高的情况评价为有有序相。另一方面,在峰强度为与背景同等水平以下的情况下,评价为无有序相。

[0158] 在本实施方式中,对实施例10、16、20、34、36、38、39、44、52、67、68、71、72、73、75和比较例4、11、13的贵金属合金进行上述的XRD分析。然后,确认了各贵金属合金中的边带峰和有序峰的有无。将该评价结果示于表7中。另外,将关于实施例20(Pt67.5-Au10-Ni17.5-Pd5)、实施例36(Pt35-Au10-Ni35-Pd20)、实施例71(Pt42.5-Au10-Ni42.5-Pd5)、实施例75(Pt37.5-Au10-Ni37.5-Pd15)的贵金属合金的XRD的结果示于图2、图3、图4、图5中。另外,图6、图7为关于比较例13(Pt22.5-Au10-Ni22.5-Pd45)、比较例11(Pt30-Au10-Ni30-Pd30)的贵金属合金的XRD的结果。对于各图,在(a)中示出用于确认旋节线分解的XRD衍射图谱,在(b)中示出用于确认有序相的XRD衍射图谱。

[0159] [表7]

	合金组成(原子%)				组成参数		硬度(Hv)	XRD	
	Pt	Au	Ni	Pd	z1	z2		边带峰	有序峰
实施例10	15	50	15	20	1.13	23.32	512.1	△	○
实施例16	57.5	20	7.5	15	0.86	39.22	541.4	○	-
实施例20	67.5	10	17.5	5	1.18	28.36	555.0	○	-
实施例34	17.5	15	57.5	10	1.51	35.48	583.4	○	○
实施例36	35	10	35	20	1.23	28.36	584.2	○	○
实施例38	12.5	20	52.5	15	1.31	39.22	599.2	○	-
实施例39	52.5	10	32.5	5	1.71	28.36	599.8	○	○
实施例44	32.5	10	52.5	5	1.71	28.36	614.8	○	○
实施例52	57.5	15	17.5	10	1.51	35.48	637.0	○	-
实施例67	37.5	15	37.5	10	2.11	35.48	667.5	○	○
实施例68	30	20	35	15	2.10	39.22	689.7	○	○
实施例71	42.5	10	42.5	5	1.81	28.36	705.7	○	○
实施例72	27.5	15	47.5	10	1.96	35.48	708.2	○	○
实施例73	47.5	15	27.5	10	1.96	35.48	713.3	○	○
实施例75	37.5	10	37.5	15	1.41	28.36	645.0	○	○
比较例4	10	15	65	10	0.98	35.48	401.7	-	-
比较例11	30	10	30	30	0.90	28.36	460.3	○	-
比较例13	22.5	10	22.5	45	0.51	28.36	294.5	-	-

[0161] *1…有无峰的判定结果

[0162] ○:有峰 -:无峰

[0163] △:无法鉴定

[0164] 参照图2~图7对在本实施方式中实施的XRD分析的分析内容进行说明。参照图2的实施例20(Pt67.5-Au10-Ni17.5-Pd5)的贵金属合金的结果,在该贵金属合金中,在与{111}面对应的 $2\theta=40^\circ\sim 41^\circ$ 附近的峰的两侧确认到能够鉴定为边带峰的峰(图2(a))。另外,关于与其它晶面对应的峰,也能够在单侧确认到能够识别为边带峰的峰。另一方面,从图2(b)来看,在 $2\theta=30^\circ\sim 35^\circ$ 附近的区域中,未能观察到可以说比背景高的峰(有序峰)。由此推测,在实施例20中,表现出旋节线分解,但没有发生有序化。

[0165] 接着,参照图3的实施例36(Pt35-Au10-Ni35-Pd20)、图4的实施例71(Pt42.5-Au10-Ni42.5-Pd5)和图5的实施例75(Pt37.5-Au10-Ni37.5-Pd15)的贵金属合金的结果。参照图3(a)、图4(a)和图5(a),在这些贵金属合金中,对于与{111}面对应的 $2\theta=40^\circ\sim 41^\circ$ 附近的峰和与{200}面对应的 $2\theta=47^\circ\sim 48^\circ$ 附近的峰,在它们的两侧确认到能够鉴定为边带峰的清楚的峰。另外,关于与其它晶面对应的峰,也能够在两侧或单侧确认到能够识别为边带峰的峰。另外,从图3(b)、图4(b)和图5(b)来看,在 $2\theta=30^\circ\sim 35^\circ$ 附近的区域中,在任一种贵金属合金中均观察到明显高于背景的峰(有序峰)。由此推测,在实施例36、实施例71、实施例75的贵金属合金中表现出旋节线分解和有序化这两者。

[0166] 相对于这些实施例,关于比较例4和比较例13的贵金属合金,未观察到边带峰和有序峰中的任一个。在图5中示出比较例13的贵金属合金(Pt22.5-Au10-Ni22.5-Pd45)的XRD

的结果。在比较例13的贵金属合金的时效材料的XRD图谱中,在衍射峰的两侧未观察到边带峰,也未观察到单侧的边带峰。另外,也未观察到比 $2\theta=30^\circ\sim 35^\circ$ 附近的区域中的强度比背景高的峰。

[0167] 另一方面,参照图6所示的比较例11的贵金属合金(Pt30-Au10-Ni30-Pd30)的XRD结果,对于与{200}面对应的 $2\theta=47^\circ\sim 48^\circ$ 附近的峰,在它们的两侧确认到能够勉强鉴定为边带峰的弱峰的存在。然后,观察图5(b)时,在 $2\theta=30^\circ\sim 35^\circ$ 附近的区域未观察到强度比背景高的峰。由此推测,比较例11的贵金属合金虽然表现出极少的旋节线分解,但没有表现出有序化。

[0168] 然后,参照表7,一并考察各贵金属合金的硬度和XRD分析的结果时,能够确认通过使贵金属合金的组成范围、组成参数(z_1 、 z_2)适当,有效地表现出旋节线分解和/或有序化,由此发生适当的高硬化。在发生了旋节线分解和有序化这两者的实施例34、36、39、44、67、68、71、72、73、75的贵金属合金中,观察到大于580Hv的高硬化,也有大于700Hv的硬度。另外,仅发生旋节线分解的实施例16、20、38、52的贵金属合金也发挥良好的硬度。此外,如实施例10的贵金属合金那样,未清楚确认到边带峰,但确认到有序峰,贵金属合金也显示出大于500Hv的硬度。由这些结果确认到,通过表现出旋节线分解和有序化中的至少任一者,贵金属合金高硬化。而且,在本发明规定的组成范围外、没有表现出旋节线分解和有序化这两者的比较例4和比较例13中,相对于各实施例,硬度明显降低。而且,当考虑比较例11的贵金属合金的结果时,也确认到本发明的贵金属合金还应考虑适当发挥旋节线分解和有序化的功效的范围(组成参数 z_2)。

[0169] [利用TEM/STEM确认材料组织]

[0170] 对实施例75(Pt37.5-Au10-Ni37.5-Pd15)的贵金属合金确认材料组织(基于旋节线分解的调制组织的表现以及基于有序化的有序相的表现)。该研究通过TEM/STEM分析进行。TEM/STEM分析装置使用原子分辨率电子显微镜(日本电子株式会社, JEM-ARM300F GRAND ARM)(加速电压300kV)。需要说明的是,在TEM/STEM分析之前,与上述同样地实施热处理工序(固溶处理和时效处理)和热处理后的树脂埋入研磨,然后使用聚焦离子束(FIB)制作TEM/STEM分析用试样。

[0171] 图8为实施例75的贵金属合金的基于STEM-EDS的各构成元素(Pt、Au、Ni、Pd)的映射测定结果(Pt、Au、Pd:L射线、Ni:K射线)。由图8可知,在本实施方式的贵金属合金的材料组织中具有调制组织,该调制组织具有Au浓度和Pd浓度相对高的区域和Au浓度和Pd浓度相对低的区域这两个区域,这些区域交替相连。该调制组织不具有明确的界面,因此推测是由旋节线分解引起的。

[0172] 另外,图9为实施例75的贵金属合金的通过TEM分析($\langle 001 \rangle$ 晶带轴入射条件)得到的电子射线衍射图案。由图9可知,在本实施方式的贵金属合金中,除了确认到基于fcc结构的基本反射以外,还确认到基于有序相的衍射斑。根据出现位置、强度、面间隔,认为有序相的衍射斑是由 $L1_2$ 结构引起的。因此,认为本发明的贵金属合金可以通过实施时效处理而进行有序化,生成 $L1_2$ 结构的有序相。

[0173] 产业上的可利用性

[0174] 如以上说明的那样,本发明为具有能够显示出基于旋节线分解和/或有序化的高硬化化的新构成、组成范围的贵金属合金。根据本发明,即使不依赖于加工硬化(位错强

化),也能够得到高硬度的合金材料。因此,能够在不担心伴随加工硬化而发生脆化的情况下实现高硬化。本发明的贵金属合金可期待应用于要求高硬度、高耐磨损性的探针针、电接点等电气/电子材料、医疗用器具、利用溅射、喷镀、镀覆等的涂层构件等各种用途。

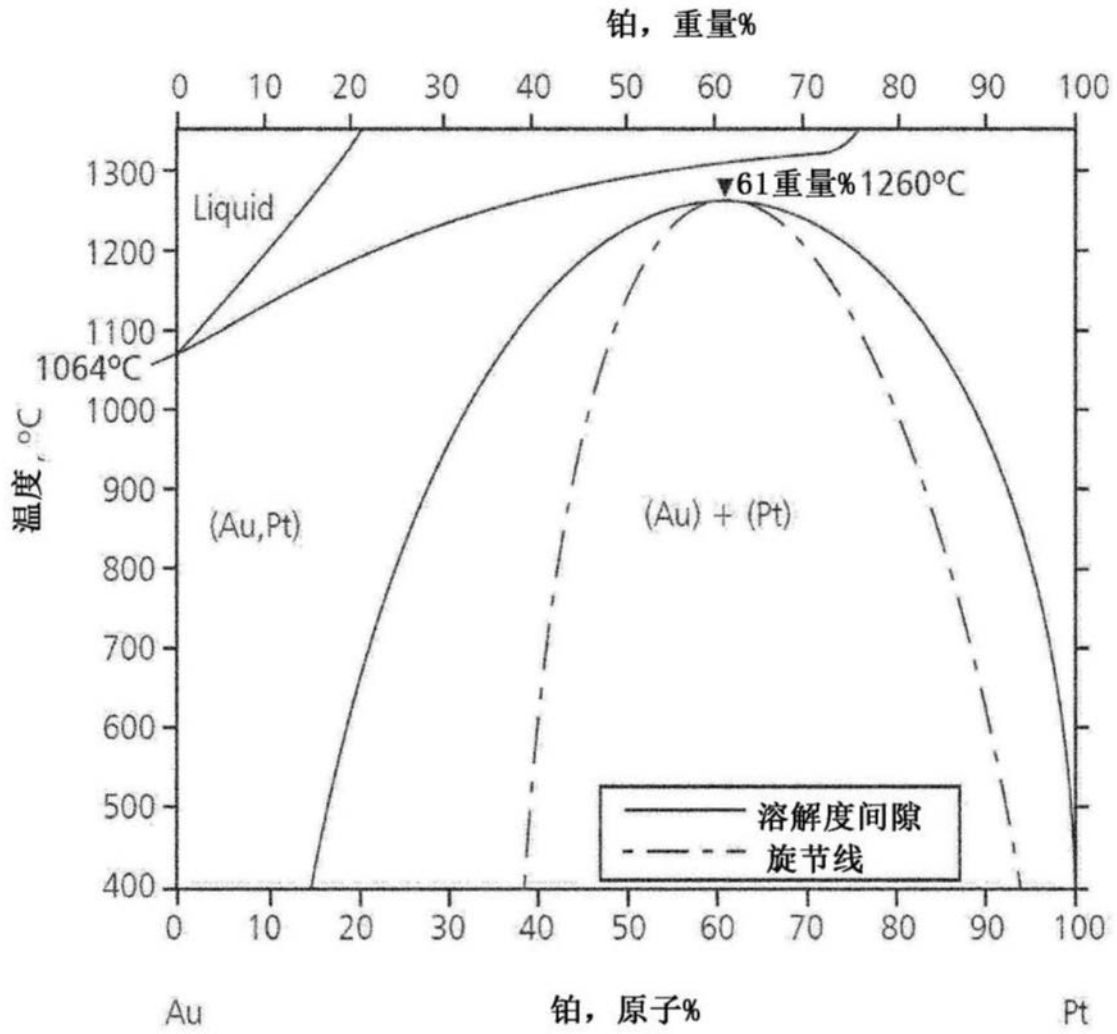


图1

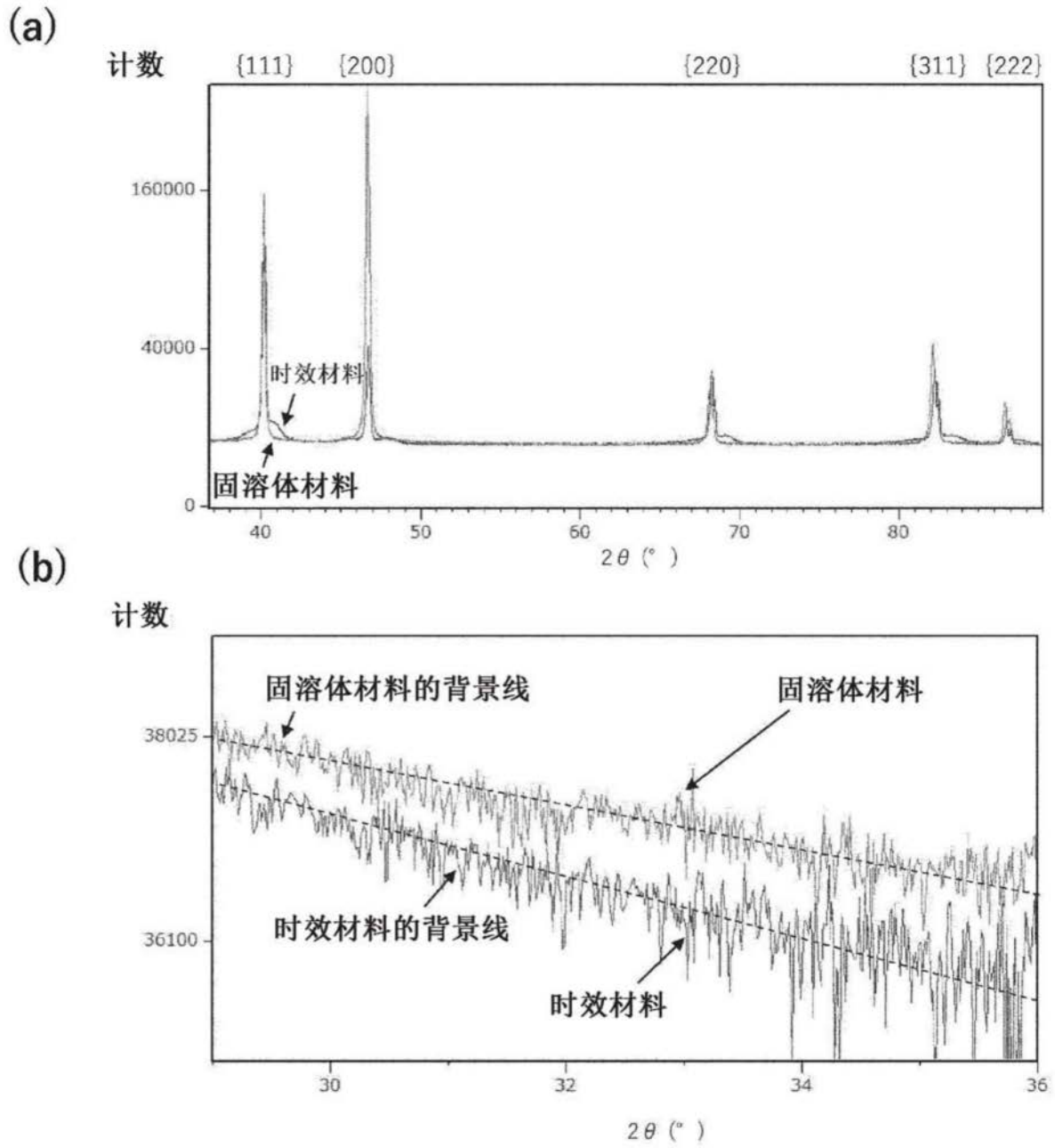


图2

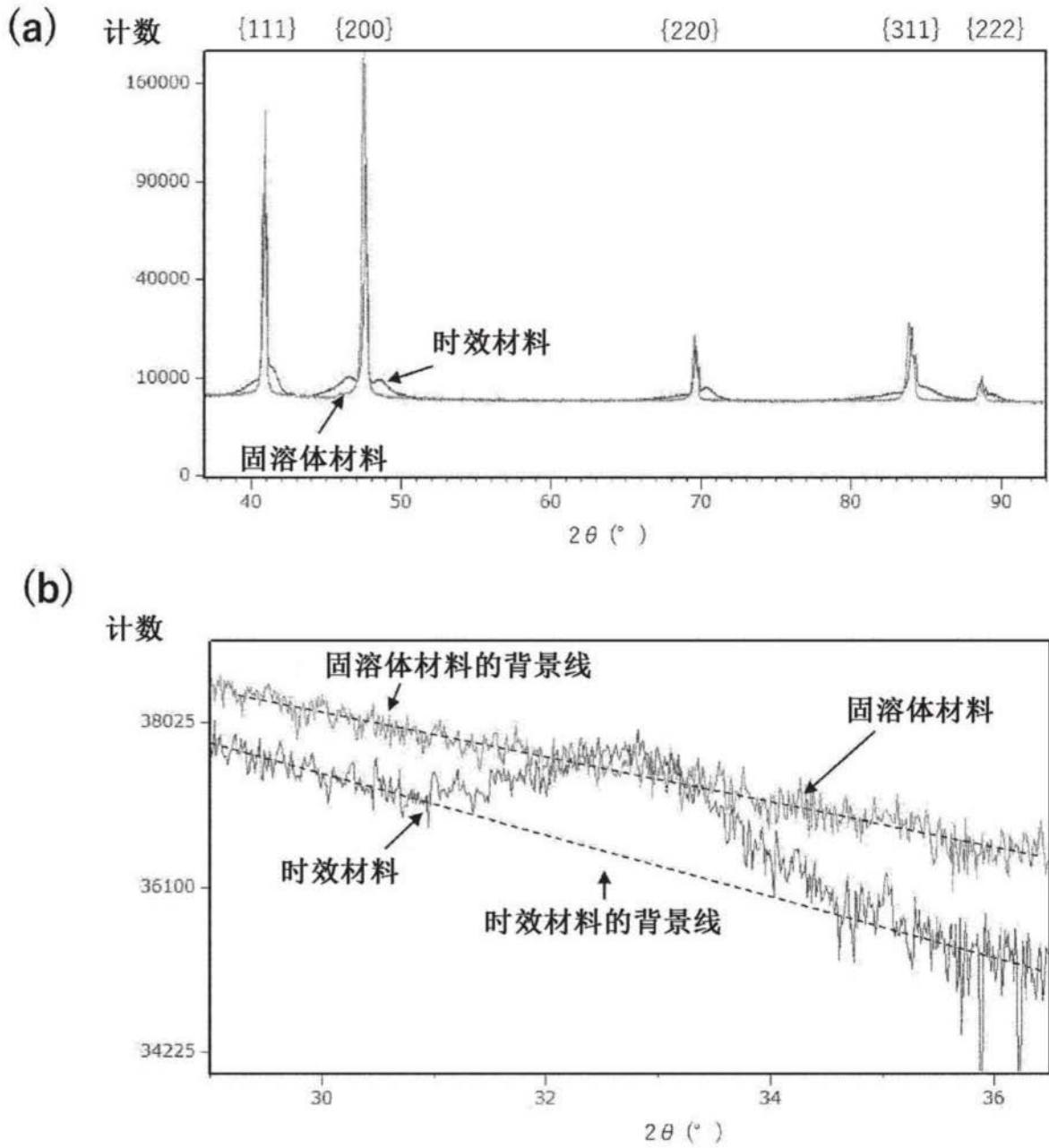


图3

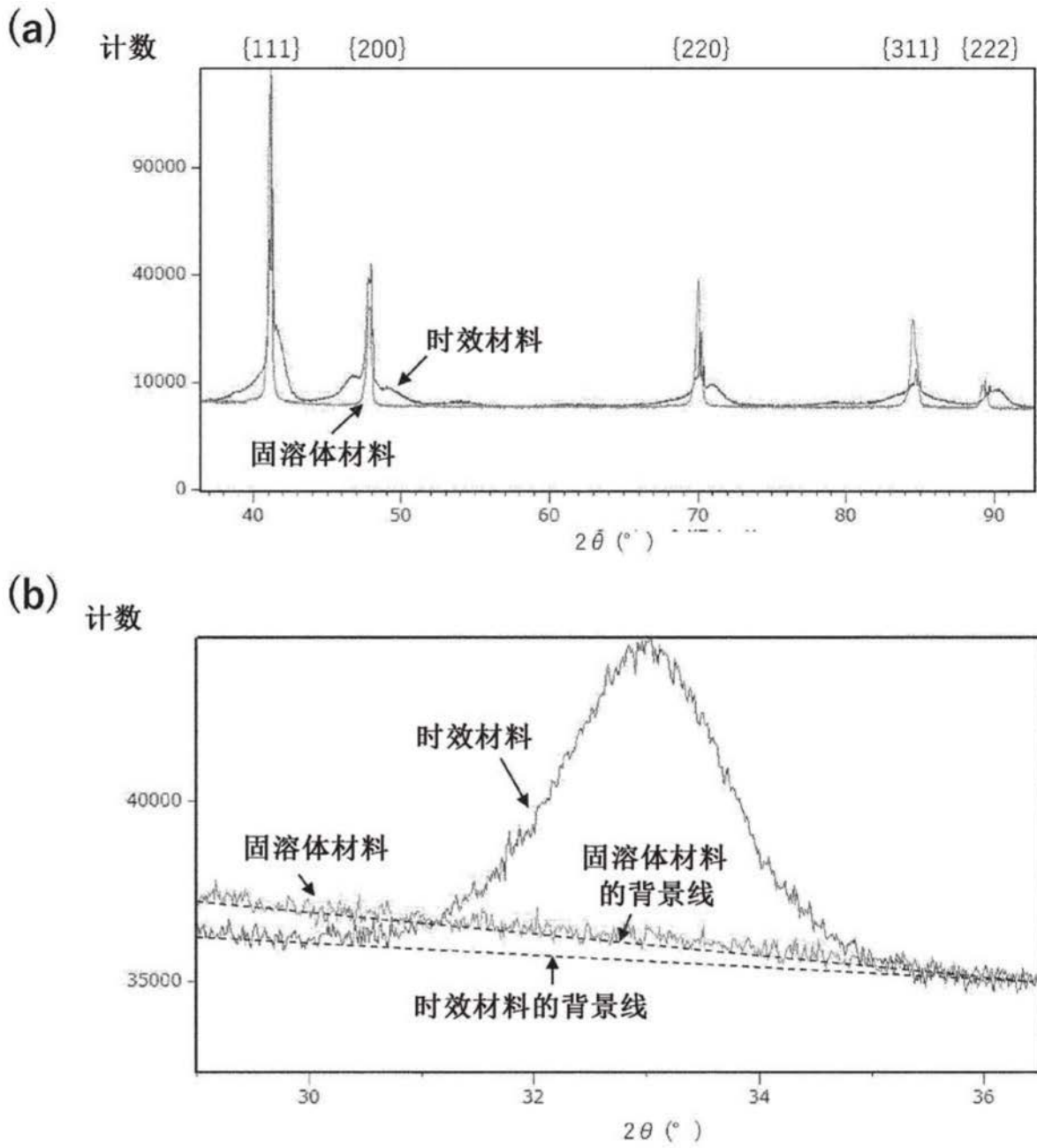


图4

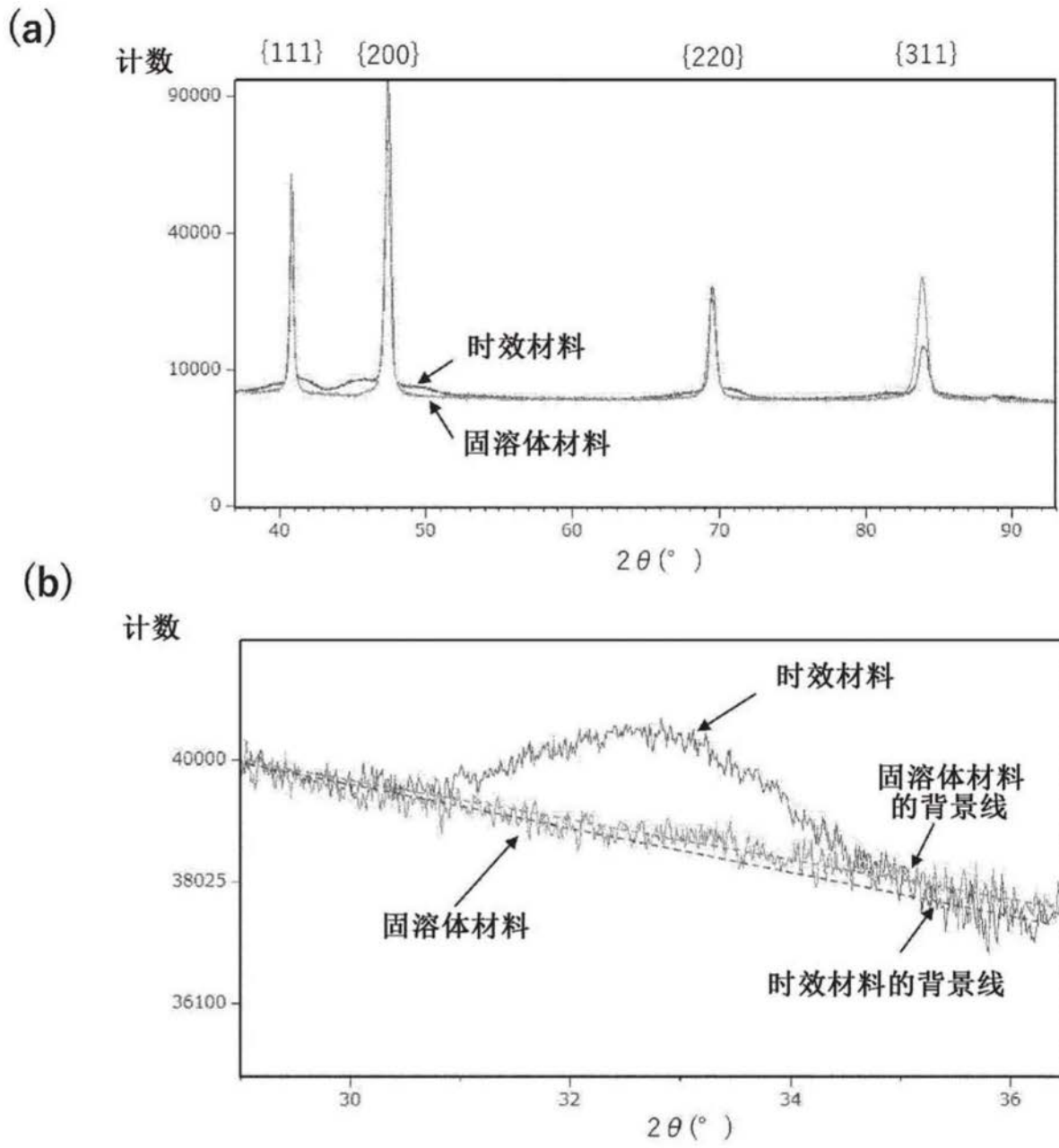


图5

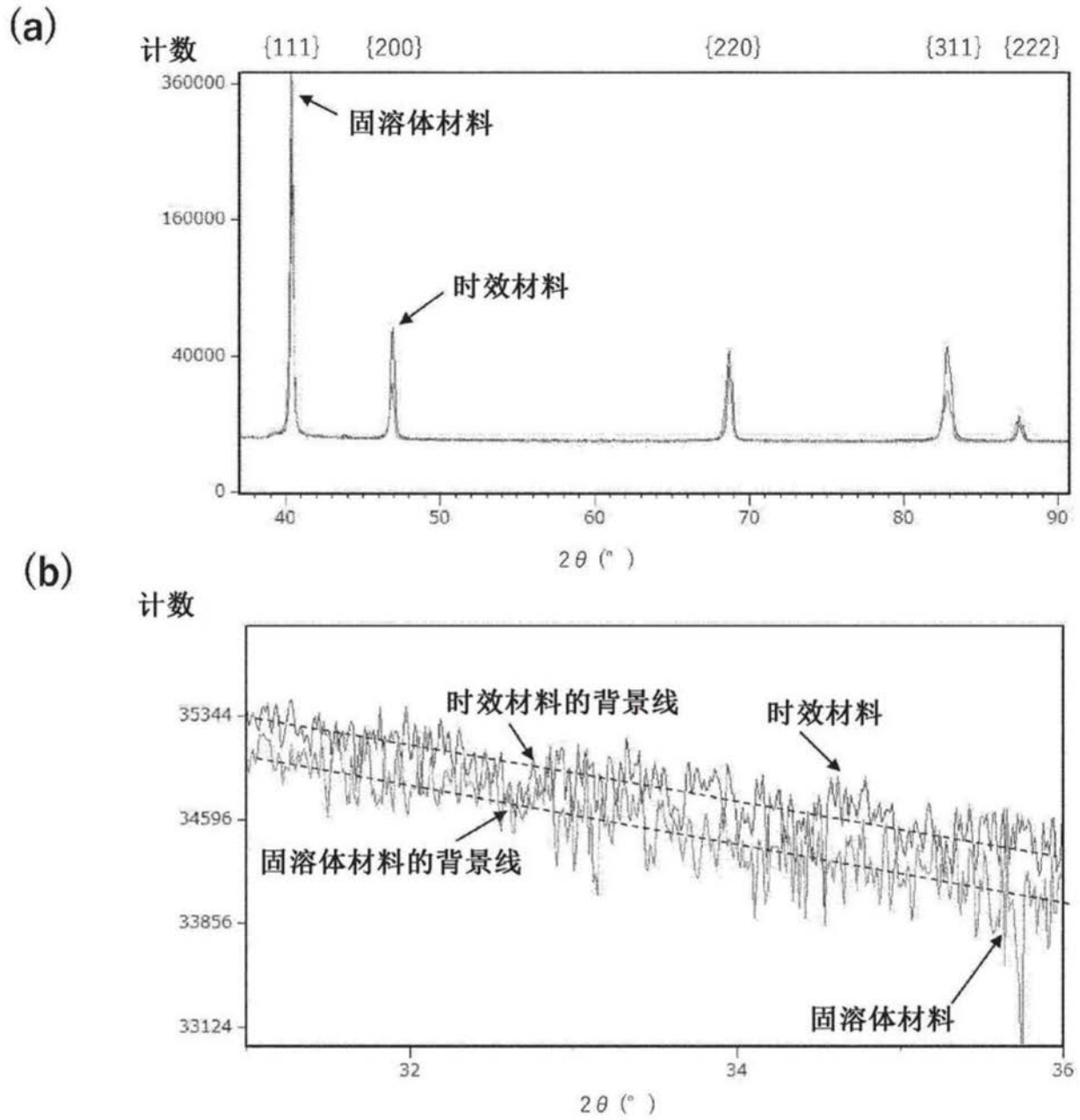


图6

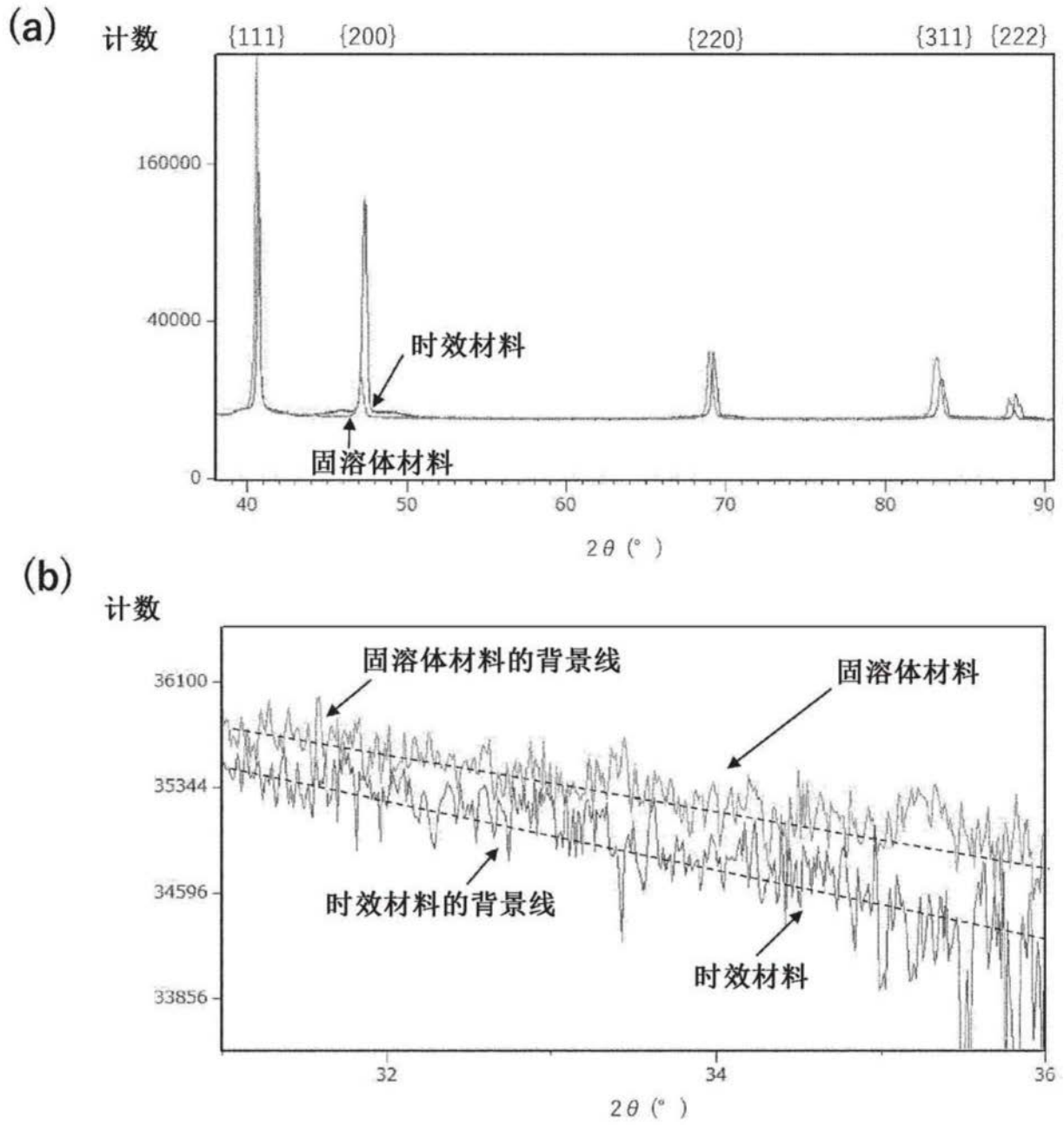


图7

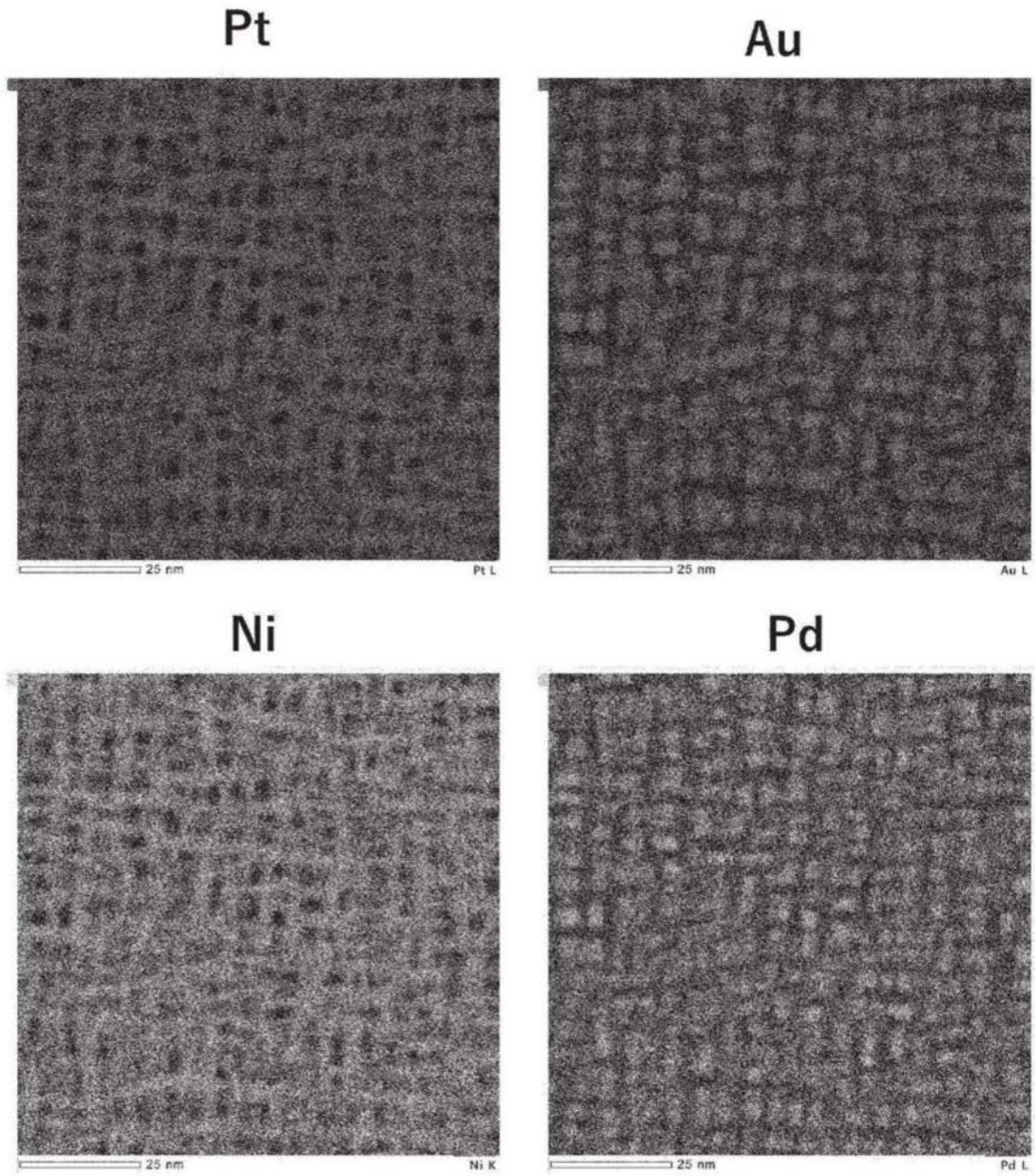


图8

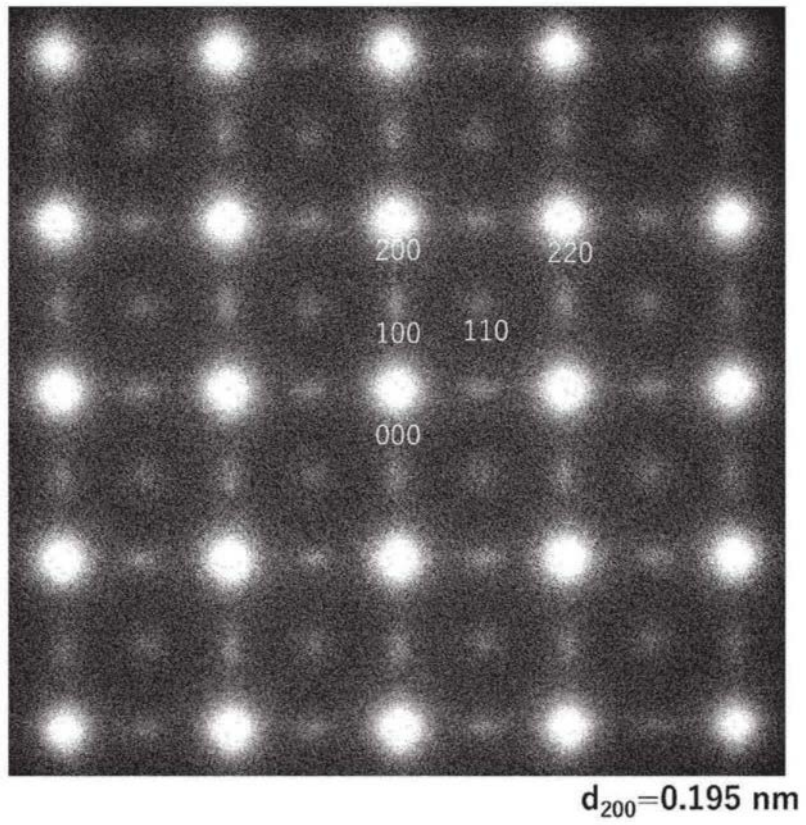


图9